

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-081258  
(43)Date of publication of application : 26.03.1996

(51)Int.Cl.

C04B 35/10  
H01L 21/3065

(21)Application number : 07-192648

(71)Applicant : TOYO KOHAN CO LTD

(22)Date of filing : 06.07.1995

(72)Inventor : NOKITA NORIO  
MIYAZAKI TAKAHIKO  
INOUE NOBUO  
FUJIZU SUSUMU

(30)Priority

Priority number : 06180404 Priority date : 11.07.1994 Priority country : JP

## (54) ALUMINA CERAMIC SINTERED COMPACT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an alumina ceramic sintered compact excellent in plasma ion etching resistance, etc., by heat-treating a sintered compact, comprising a high-purity  $Al_2O_3$  and having a specified particle diameter and a specified density under conditions of a specified temperature and a specified time.

CONSTITUTION: This alumina ceramic sintered compact is obtained by forming an alumina powder, comprising 99.2-99.99 wt.% aluminum oxide and the balance of an oxide of a metal (e.g. iron) other than aluminum and having about 0.1-10 $\mu$ m average grain diameter, sintering the formed compact, preparing a sintered compact having 0.5-15  $\mu$ m average grain diameter and 3.88-3.97g/cm<sup>3</sup> density, then, as necessary, carrying out the grinding working of the resultant sintered compact and subsequently heat-treating the sintered compact at 1000-1550° C temperature for 0.1-6hr. The resultant alumina ceramic sintered compact is used for ultrahigh-density large scale integrated circuits and suitable for a part, etc., of a dry etching device for wafers and capable of improving the production yield of the wafers without falling off and scattering of ceramic particles from the surface even in undergoing the exposure to plasma ions.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3126635

[Date of registration] 02.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

REST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 8 1 2 5 8

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 3 月 2 6 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

C04B 35/10

H01L 21/3065

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C04B 35/10

Z

H01L 21/302

B

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 1 9 2 6 4 8

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 7 月 6 日

(31) 優先権主張番号 特願平 6 - 1 8 0 4 0 4

(32) 優先日 平 6 (1994) 7 月 1 1 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 3 9 0 0 0 3 1 9 3

東洋鋼板株式会社

東京都千代田区霞が関 1 丁目 4 番 3 号

(72) 発明者 野北 楷夫

山口県下松市旗岡 1 丁目 1 番地 1 0 号

(72) 発明者 宮崎 孝彦

山口県下松市末武下 1 2 0 0 番地

(72) 発明者 井上 信男

山口県熊毛郡田布施町別府 5 6 番地

(72) 発明者 藤津 進

山口県山口市大字嘉川 9 2 9 番地 1 号

(74) 代理人 弁理士 太田 明男

(54) 【発明の名称】 アルミナセラミックス焼結体

(57) 【要約】

【課題】 超高密度大規模集積回路に用いられるウエハのドライエッチング装置などに適用される、耐ドライエッチング性に優れたアルミナセラミックス焼結体を提供する。

【解決手段】 所望の形状に成形したアルミナセラミックス成形体を焼結した後、またはさらに焼結体に研削加工を施した後、1000~1550℃で0.1~6時間加熱処理することにより得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 99.2重量%以上、99.99重量%以下の酸化アルミニウムと残部がアルミニウム以外の金属の酸化物からなり、平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下で、かつ密度が $3.88\text{ g/cm}^3$ 以上、 $3.97\text{ g/cm}^3$ 以下である焼結体、または研削加工した焼結体を、 $1000^\circ\text{C}$ 以上、 $1550^\circ\text{C}$ 以下の温度で0.1時間以上、6時間以下にわたり加熱処理したことを特徴とするアルミナセラミックス焼結体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はセラミックス焼結体に関する。さらに詳しくは、セラミックスの成形体を焼結した後、熱処理を施した、耐ドライエッチング性に優れるアルミナセラミックス焼結体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】セラミックス焼結体は、耐食性、耐熱性、強度、電気絶縁性、および耐摩耗性に優れている特性を利用して、極微細なパターンの形成が必須である超高密度大規模集積回路の製造分野で用いられているウェットエッチングに代わる手段としてのプラズマを利用したドライエッチング装置に組込まれる。ドライエッチング装置としては(1)プラズマ中に発生するラジカルを活用した、ケミカルドライエッチング装置、(2)イオンの直進性を利用した反応イオンエッチング装置、(3)マイクロ波マグネトロン放電によるプラズマを利用したエッチング装置などがある。特に電子サイクロトロンプラズマエッチング装置は、高いイオンエネルギーと高いイオン密度のプラズマを発生させるため、照射面の温度が高くなり、イオンによる衝撃力も高い。

【0003】本来セラミックス焼結体は電気絶縁性と耐イオンスパッタ性に優れているが、実際にはドライエッチング装置のウエハを支持するサセプタなどの部品として用いられてプラズマイオン照射を受けた場合に、焼結体表面からセラミックスが蒸発したり、イオンの衝撃およびエッチング作用とによりセラミックス粒子が脱落飛散する。特に、脱落飛散したセラミックス粒子はウエハ上に再付着し、ウエハの生産歩留まりを低下させるという問題を有していた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明のアルミナセラミックス焼結体は、プラズマイオン照射を受けた場合にもその基体からアルミナセラミックス粒子が脱落飛散するのを防止し、ウエハの生産歩留まりを向上させようとするものである。今日ウエハのエッチングによる加工幅は $0.5\mu\text{m}$ の時代に入り、将来は $0.15\mu\text{m}$ になると予測されている。その場合、脱落飛散する粒子のサイズは $0.3\mu\text{m}$ 以下、将来は $0.07\mu\text{m}$ 以下にすることが要求されている、このような時代の要求に対応するため、プラズマイオンによるエッチング作用を受けてもセ

ラミックス粒子の脱落飛散のないセラミックス焼結体を開発する必要がある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】そこで、セラミックス粒子の脱落飛散のないセラミックス焼結体を開発すべく研究を行っていたところ、所望の形状に成形したアルミナセラミックス成形体を焼結した後、またはさらに焼結体を研削加工した後加熱処理を施すことにより、真空中または $0.01\sim 5$ パスカルのエッチングガス存在下でプラズマイオンの照射を受けてもアルミナセラミックス粒子の脱落飛散を防止することが可能であることを見出したものである。すなわち、本発明のアルミナセラミックス焼結体は、99.2重量%以上、99.99重量%以下の酸化アルミニウムと残部がアルミニウム以外の金属の酸化物からなり、平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下で、かつ密度が $3.88\text{ g/cm}^3$ 以上、 $3.97\text{ g/cm}^3$ 以下である焼結体、または研削加工した焼結体を、 $1000^\circ\text{C}$ 以上、 $1550^\circ\text{C}$ 以下の温度で0.1時間以上、6時間以下にわたり加熱処理したことを特徴とする。

## 【0006】

【発明の実施の形態】セラミックス焼結体は、常圧焼結法、ホットプレス法あるいは熱間静水圧プレス法のいずれの方法でも製造可能である。これらの方法においてセラミックス成形体は加熱、または加熱と同時に固化された後冷却される工程を経る。特に高温で固化されたセラミックス焼結体が冷却される際は、セラミックス焼結体の表面部に比べ芯部の温度が高いために表面に引張応力が発生する。引張応力がその温度における引張強度を越えた時に粒界にマイクロクラックが発生する。このようにして発生したマイクロクラックの先端部は極端に鋭角であるために、割れ感受性も高くなっている。

【0007】このような状態にあるセラミックス焼結体にプラズマイオンを照射した場合、セラミックス表面のごく表面層が加熱されるためにクラックの開口部が閉鎖され圧縮応力が発生する。この加熱と冷却が繰り返されると、引張-圧縮が繰り返されることになり、マイクロクラックが徐々に伸長し、最終的にプラズマイオンにたたき出されてセラミックス粒子として飛散する。このようなセラミックス焼結体であっても、後加熱処理を施すことによりマイクロクラックの先端部が丸みを帯びるようになり割れ感受性が低下し、プラズマイオンの照射を受けてもセラミックス粒子の飛散を抑止することが可能であることを見出した。

【0008】さらに、セラミックス焼結体はダイヤモンド砥石などを用いて研削加工が施された後に使用されることが多い。この場合研削加工面にはクラックを生じるが、加工による加熱と研削液による冷却とにより生じるクラックと、研削加工歪みにより生じるクラックの二通りのクラックがある。これらのクラックの単位面積当り

の本数、および表面層からの深さ方向へのクラックの長さは材料特性および研削加工条件によっても差異があるものの、数十 $\mu\text{m}$ にもおよぶ。研削加工時の応力によって発生したクラックの先端部は鋭角であり、割れ感受性も高い。特に、セラミックス焼結体の研削加工面にプラズマイオンを照射すると表面温度が上昇し、クラックの長さが長いこともあって、クラックの伸長が研削加工の施されていない焼結体の場合より著しい。その結果、セラミックス粒子のプラズマイオンにたたき出されて飛散する量が研削加工していない場合よりも多い傾向にある。

【0009】研削加工面を有するセラミックス焼結体であっても後加熱処理を施すことにより、研削加工歪みはほぼ消滅する。またマイクロクラックの先端部が丸みを帯びようになり割れ感受性が低下し、プラズマイオンの照射を受けてもセラミックス粒子の飛散を抑止することが可能であることが明らかになった。さらに、後加熱処理を施すことにより超音波洗浄によっても除去不可能であった研削面に付着した研削屑も、研削面に固着させることが可能となることも明らかになった。

【0010】以上で述べた方法によりセラミックス焼結体を製造する場合に、特にセラミックスが酸化アルミニウム（以下アルミナという）基焼結体はアルミナの蒸気圧が低く、プラズマイオンの照射を受けても蒸発する量が少ないために耐ドライエッチング性に優れているため、ドライエッチング装置用セラミックス製部品の素材として用いた場合に、特に好ましい結果が得られる。以下アルミナ基焼結体を用いてドライエッチング用セラミックス部品の製造する場合を例として本発明を説明する。

【0011】本発明のセラミックス製部品に用いられるアルミナの純度を99.2重量%以上としたのは以下に述べる理由による。すなわち、残部のアルミニウム以外の金属の酸化物は複合酸化物としてアルミナの粒界にあたかもアルミナ粒を覆うような形で存在しているが、これらの複合酸化物はアルミナに比べて蒸気圧が高く、プラズマイオンの照射を受けると蒸発し、アルミナ粒が孤立した状態を生じる。アルミナの粒子径が大きく、アルミナ以外の酸化物の量が多いほどアルミナ粒を覆っている複合酸化物の膜厚または粒界層の厚さが厚くなり、粒界部分の蒸発が著しい。

【0012】アルミナの純度が99.2重量%以下で、粒子径が15 $\mu\text{m}$ 以上である場合、複合酸化物の膜厚もしくは粒界層の厚さが厚く、後加熱処理を施してもアルミナ粒子の脱着飛散防止効果が認められなくなる。よって、アルミナの純度を99.2重量%以上、粒子径を15 $\mu\text{m}$ 以下とする。粒子径の下限を0.5 $\mu\text{m}$ としたのはアルミナ焼結体を製造する際に入手可能な原料粉のアルミナ粒子径が0.1 $\mu\text{m}$ 以下であり、焼結体製造工程で0.5 $\mu\text{m}$ まで成長するからである。なお、純度の高

いアルミナほど粒界に存在する蒸気圧の高い複合酸化物の量が少なくなるために、より安定したアルミナ焼結体を得られる。その場合の好ましいアルミナの純度は99.5重量%以上、99.99重量%以下の範囲である。また、アルミナの粒子径は細かいもののほど粒界の厚さは薄くなるが、アルミナ焼結体として製造しやすい粒子径は2 $\mu\text{m}$ 以上、6 $\mu\text{m}$ 以下である。よってアルミナの粒子径は2 $\mu\text{m}$ 以上、6 $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

10 【0013】上記のアルミナ粉末を用いる、常圧焼結法によるアルミナ焼結体の製造方法の例を以下に述べる。純度99.9重量%の酸化アルミニウムと残部がナトリウム、カルシウム、マグネシウム、珪素、鉄などの金属酸化物からなり、平均粒子径0.1~10 $\mu\text{m}$ のアルミナ粉を用い、水を溶媒とし、結合剤としてポリカルボン酸、ステアリン酸、ポリビニルアルコールを少量添加した後、ポットミルで粉碎混合する。粉碎混合して得られるスラリーをスプレードライヤーで乾燥し流動性に富む顆粒とした後、機械プレスまたは静水圧プレスを用いて

20 0.8~1.5 $\text{t}/\text{cm}^2$ で加圧成形する。次に圧粉体は大気中で1450~1650 $^{\circ}\text{C}$ で0.5~6時間焼成され、焼結体となる。成形圧力、焼成温度および焼成時間の最適条件は、使用する原料の性状により異なる。

【0014】また、焼結体の粒子径および密度も原料の性状により異なる。焼結体の密度を3.88 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、3.97 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以下とするのは3.88 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以下では機械的強度が低いためであり、上限は3.97 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上のものが得られないからである。次に、焼結体は最終の製品形状の寸法とするため、かつ表面を平滑な面とするために研削加工が施されることもある。研削加工はダイヤモンド砥石などを用いて、加工後の粗さが最大高さ(R...:粗面の最高部と最低部の差)で15 $\mu\text{m}$ となるように行うことが好ましい。

30 【0015】最後に、焼結体、もしくは研削加工が施された焼結体に後加熱処理を施すことは、本発明において不可欠である。後加熱は1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上、1550 $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で0.1時間以上、6時間以下にわたって実施される。加熱温度を1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上、1550 $^{\circ}\text{C}$ 以下とした理由は、1000 $^{\circ}\text{C}$ 以下では粒子内に残存する歪みの除去、クラック部分の割れ感受性の改善、および粒界に存在する複合酸化物の除去が不十分であり、1550 $^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱すると焼結体の熱によるクリープ現象が著しくなり、変形量が大きくなること、および結晶粒の粗大化を生じるためである。

【0016】後加熱処理の加熱時間を0.1時間以上、6時間以下とした理由は、0.1時間以下では、粒子内に残存する歪みの除去、クラック部分の割れ感受性の改善、および粒界部分に存在する複合酸化物の除去が不十分であり、6時間以上加熱しても効果の改善が認められなくなるからである。なお、後加熱処理はセラミックス

が変質しない限り、真空、大気、および特定のガスのいずれの雰囲気中で実施しても差し支えない。

【0017】この後加熱処理の効果は走査型電子顕微鏡で観察することにより、極めて容易に確認することができる。すなわち、後加熱を施すことにより焼結体の表面、もしくは焼結後切削加工を施した表面に粒界層が出現するのが観察される。また、研削加工時に生じたクラックが、後加熱によって消滅することも走査型電子顕微鏡による観察で容易に確認することができる。

【0018】以上で述べたセラミックス焼結体は、ドライエッチング装置用の部品への適用のみに限定されるものではなく、アルカリ、酸、あるいは特にフッ酸を含む酸性溶液が存在する環境下で 사용되는、高耐食性が要求されるセラミックス部品にも適用可能である。

【0019】

【実施例】以下、実施例に基づき、本発明をさらに詳細に説明する。

（実施例1）アルミナ焼結体の純度：99.2重量%、平均結晶粒径：12.0 $\mu\text{m}$ 、密度：3.89g/cm<sup>3</sup>の焼結体を常圧法により、電子サイクロトロンプラズマを用いる6インチウエハ用ドライエッチング装置のセラミックス部品として製作した。この部品は電極のカバーとウエハを支持するサセプタ、ウエハを押さえるウエイトおよびウエイト上に置かれるリングの3点から構成される。上記の3点の構成部品のうちリング以外のものに研削加工を施して所定の寸法に仕上げ、それぞれの3点の構成部品の後加熱を大気中において1500℃で1時間実施した。なお比較のため、後加熱を実施しない以外は実施例1と同一の部品も製作した。これらの部品を上記の6インチウエハ用ドライエッチング装置に装着し、実際にウエハのエッチングを実施した結果、本発明の部品

から発生する0.3 $\mu\text{m}$ 以上の径を有する粒子が6インチウエハ上に3ないし5個付着しているのが認められた。一方、後加熱を実施しない比較部品を用いた場合は25ないし42個の付着が認められた。すなわち、本発明のセラミックス部品を用いることにより0.3 $\mu\text{m}$ 以上の径を有する粒子の6インチウエハ上への付着が従来の1/8に減少することが判明した。

【0020】（実施例2）アルミナ焼結体の純度：99.8重量%、平均結晶粒径：4.0 $\mu\text{m}$ 、密度：3.92g/cm<sup>3</sup>の焼結体である以外は実施例1と同一の焼結体を実施例1と同一のセラミックス部品として製作した。さらに、これらのセラミックス部品に実施例1と同一の後加熱を実施したものと、比較のため後加熱を実施しないものを準備し、実施例1におけるのと同じのエッチングを実施した。その結果、後加熱を実施した場合はウエハ上に付着する0.3 $\mu\text{m}$ 以上の径を有する粒子の数は0ないし1個、後加熱を実施しなかった場合は20ないし35個であった。

【0021】（実施例3）実施例1、および実施例2のアルミナ焼結体に種々の時間と温度で後加熱を施した後、プレーナマグネトロンスパッタ装置を用いて3.0Paのアルゴン雰囲気中で200V-10Wで3時間アルゴンイオンにより焼結体をエッチングし、エッチング減量を測定し、結果を表1に示した。焼結体の純度が高く、後加熱温度が高いほど耐エッチング性に優れており、純度の低い焼結体を用いた場合でも高温度で後加熱処理することにより、耐エッチング性を改善することが可能である。

【0022】

【表1】

(表 1) 後加熱後のエッチング減量

		各加熱時間後のエッチング減量 (mg)			
加熱温度(°C)	加熱時間(hr)	0.1	1	3	6
1000	実施例 1	74	70	63	60
	実施例 2	48	48	47	47
1250	実施例 1	67	64	58	55
	実施例 2	48	47	47	46
1550	実施例 1	59	55	52	52
	実施例 2	46	43	40	39
後加熱なし	実施例 1	76			
	実施例 2	48			

【 0 0 2 3 】

【発明の効果】本発明のアルミナセラミックス焼結体は耐プラズマイオンエッチング性に優れており、プラズマ

イオンの照射を受けた場合のセラミックス表面からのセラミックス粒子の脱落飛散が抑止される。そのためにウエハの生産歩留まりを向上させることができる。

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) **Publication of Unexamined  
Patent Application (A)**

(11) Kokai number  
**H8-81258 (1996)**

(43) Publication date: 26 March 1996

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	Identification symbol	JPO file number	FI
C04B H01L	35/10 21/3065		
		C04B H01L	35/10 21/302
			2 B
Request for examination: Not yet requested			
Number of claims: 1 FD (5 pages total)			

(21) Application number: H7-192648 (1995)  
(22) Application date: 6 July 1995  
(31) Priority application number: H6-180404 (1994)  
(32) Priority date: 11 July 1994  
(33) Priority country: Japan (JP)

(71) Applicant: 390003193  
Toyo Kohan Co., Ltd.  
1-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo,  
Japan  
(72) Inventor: Norio NOKITA  
1-1-10 Hataoka, Kudamatsu-shi,  
Yamaguchi-ken, Japan  
(72) Inventor: Takahiko MIYAZAKI  
1200 Suetakeshimo, Kudamatsu-shi,  
Yamaguchi-ken, Japan  
(72) Inventor: Nobuo INOUE  
56 Befu, Tabuse-cho, Kumage-gun,  
Yamaguchi-ken, Japan  
(72) Inventor: Susumu FUJIZU  
929-1 Ōaza Kagawa, Yamaguchi-shi,  
Yamaguchi-ken, Japan  
(74) Representative: Akio OTA, Patent Attorney

(54) **TITLE OF THE INVENTION**

Alumina ceramic sintered compact

(57) **ABSTRACT**

**PURPOSE**

To provide an alumina ceramic sintered compact excellent in dry etching resistance, which is applicable in dry etching devices for wafers used in ultra-high-density large-scale integrated circuits.

**MEANS FOR SOLVING THE PROBLEM**

After sintering an alumina ceramic compact formed into a desired shape, or after further carrying out a grinding process on a sintered compact, the alumina ceramic sintered compact according to the present invention is achieved by means of heat-treating it for 0.1 to 6 hours at a temperature between 1000 and 1550°C.

## CLAIMS

What is claimed is:

1. An alumina ceramic sintered compact or ground alumina ceramic sintered compact consisting of no less than 99.2wt% and no more than 99.99wt% aluminum oxide and the remainder a metal oxide other than aluminum oxide with an average particle diameter of no less than  $0.5\mu\text{m}$  and no more than  $15\mu\text{m}$  and a density of no less than  $3.88\text{g/cm}^3$  and no more than  $3.97\text{g/cm}^3$ , heat-treated at a temperature of no lower than  $1000^\circ\text{C}$  and no higher than  $1550^\circ\text{C}$  for no less than 0.1 hours and no more than 6 hours.

## DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

### FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to a ceramic sintered compact, and in particular relates to an alumina ceramic sintered compact excellent in dry etching resistance, formed from a ceramic compact that is sintered and then heat-treated.

### DESCRIPTION OF THE RELATED ART

Ceramic sintered compacts are excellent in corrosion resistance, heat resistance, strength, electric insulation and abrasion resistance, and these characteristics can be utilized and integrated into dry etching devices that utilize plasma as a substitute means for wet etching in the field of manufacturing ultra-high-density large-scale integrated circuits that require the formation of ultrafine patterns. There are the following types of dry etching devices, amongst others: (1) chemical etching devices that utilize radicals that generate in plasma; (2) reactant ion etching devices that utilize the rectilinearity of ions; and (3) etching devices that utilize plasma by means of microwave magnetron discharges. In particular, electron cyclotron plasma etching devices generate high ion energy and high ion density plasma, and as a result the temperature of the irradiated surface is high, and impact force is also high due to the ions.

Although ceramic sintered compacts are fundamentally excellent in electric insulation and ion sputter resistance, in the event that they are actually irradiated with plasma ions using susceptors and other parts that support dry etching device wafers, the ceramic evaporates from the surface of the sintered compact and the ceramic particles are scattered due to the impact from the ions and the etching mechanism. In particular, the scattered ceramic particles reattach to the wafer, which decreases the wafer production yield.

### PROBLEMS TO BE RESOLVED BY THE INVENTION

Even in the event that the alumina ceramic sintered compact according to the present invention is irradiated with plasma ions, the scattering of alumina ceramic particles from the substrate thereof is prevented, and the wafer production yield is thus increased. Present day wafer etching has entered an era in which the processing width is  $0.5\mu\text{m}$ , and this width is predicted to become  $0.15\mu\text{m}$  in the future. The current size of scattering particles is  $0.3\mu\text{m}$  or less, but this will become  $0.07\mu\text{m}$  or less in the future. In order to respond to such demands, a ceramic sintered compact from which ceramic particles are not scattered, even during the plasma ion etching process, must be developed.

### MEANS FOR SOLVING THE PROBLEMS

Through carrying out research aimed at developing a ceramic sintered compact from which ceramic particles are not scattered, the

present inventors discovered that, after sintering an alumina ceramic compact formed into a desired shape, or after further carrying out a grinding process on a sintered compact, it is possible to prevent the scattering of alumina ceramic particles in the presence of a  $0.01\text{-}5\text{Pa}$  etching gas, even when the compact is irradiated with plasma ions. Namely, the alumina ceramic sintered compact according to the present invention is an alumina ceramic sintered compact or ground alumina ceramic sintered compact consisting of no less than 99.2wt% and no more than 99.99wt% aluminum oxide and the remainder a metal oxide other than aluminum oxide with an average particle diameter of no less than  $0.5\mu\text{m}$  and no more than  $15\mu\text{m}$  and a density of no less than  $3.88\text{g/cm}^3$  and no more than  $3.97\text{g/cm}^3$ , heat-treated at a temperature of no lower than  $1000^\circ\text{C}$  and no higher than  $1550^\circ\text{C}$  for no less than 0.1 hours and no more than 6 hours.

### ILLUSTRATIVE EMBODIMENT

Ceramic sintered compacts can be manufactured using the pressureless sintering method, the hot press method, or the hot isostatic press method. In all of these methods, a ceramic compact undergoes a heat process or a cooling process simultaneous with the heating process after the compact has solidified. In particular, when ceramic sintered compacts solidified at a high temperature are cooled, tensile stress on the surface thereof is generated because the temperature of the core is higher than that of the surface. Tensile stress causes microcracks in the grain boundary when the tensile strength in the temperature is exceeded. Because the ends of microcracks generated in this manner are at extremely acute angles, crack sensitivity is heightened.

In the event that such a ceramic sintered compact is irradiated with plasma ions, because the top surface layer of the ceramic surface is heated, the crack openings are closed off and compressive stress is generated. If this heating and cooling process is repeated, the generation of tensile/compressive stress is also repeated, the microcracks gradually extend, and are ultimately pushed out by the plasma ions and scatter as ceramic particles. It was discovered that, in such a ceramic sintered compact, the ends of the microcracks become rounded, thus reducing crack sensitivity, and the scattering of ceramic particles can be prevented, even when the compact is irradiated with plasma ions, when a heat treatment is carried out thereon.

Further, there are many cases in which a ceramic sintered compact is used after being ground with a diamond grindstone etc. Although cracks occur on the ground surface thereof on such an occasion, there are two types of cracks that occur: cracks due to heating and cooling by means of a grinding liquid, and cracks that occur due to grinding strain. The number of cracks per unit area and the length of the cracks in the depth direction from the surface layer of the compact are different depending on the material properties and grinding conditions, but they normally become several  $10\text{s}$  of  $\mu\text{m}$  in length. The ends of the cracks generated by the stress during grinding are at acute angles, and crack sensitivity is high. In particular, if the ground surface of the ceramic sintered compact is irradiated with plasma ions, the surface temperature increases, and the length of the cracks is long, exhibiting extension more prominent than a sintered compact on which a grinding process has not been carried out. As a result, they are pushed out by the plasma ions of the ceramic particles, and tend to be more scattered than in an event in which a grinding process has not been carried out.

Even if the ceramic sintered compact has a ground surface, grinding strain is almost completely removed by means of a heat treatment. It has also become clear that the ends of the microcracks are rounded, crack sensitivity is reduced, and that it is possible to inhibit the scattering of ceramic particles even when irradiated with plasma ions. It further became clear that grinding dust adhered to the ground surface which could not be removed by means of ultrasonic cleaning could be fixated onto the ground surface by means of carrying out a heat treatment.

When manufacturing a ceramic sintered compact by means of the



method described above, in particular a sintered compact with an aluminium oxide (hereinafter "alumina")-based ceramic, has a low alumina vapor pressure and is excellent in dry etching resistance due to the small amount of ceramic that evaporates, even when irradiated with plasma ions. As a result, particularly desirable effects can be obtained when used as the material for ceramic parts employed in dry etching devices. An example in which dry etching ceramic parts are manufactured using an alumina-based sintered compact shall now be described.

The reason the purity of the alumina to be used in ceramic parts in the present invention has been set at no less than 99.2wt% is as follows. Namely, although the remainder, which is a metal oxide other than aluminium oxide, exists as a composite oxide in a form as though covering the alumina particles on the alumina grain boundary, this composite oxide has a higher vapor pressure than alumina, and evaporates when it is irradiated with plasma ions, causing the alumina particles to become isolated. The diameter of alumina particles is large, and the film thickness of the composite oxide or thickness of the grain boundary layer becomes thicker as the amount of non-alumina oxide increases, causing a marked amount of evaporation in the grain boundary region.

If the particle diameter is 15 $\mu$ m or higher when the purity of the alumina is less than 99.2wt%, the film thickness of the composite oxide or thickness of the grain boundary layer is thick, and alumina particle scattering prevention effects become undetectable, even if a heat treatment is carried out. Consequently, the purity of the alumina is set at no less than 99.2wt%, and the particle diameter is set at no more than 15 $\mu$ m. The reason the lower limit of the particle diameter is set at 0.5 $\mu$ m is because the alumina particle diameter of the available raw particles when manufacturing alumina sintered compacts is 0.1 $\mu$ m or less, which increases to 0.5 $\mu$ m during the sintered compact production process. Further, because there is less composite oxide, which has high vapor pressure, in the grain boundary as the amount of high-purity alumina increases, a more stable alumina sintered compact can be obtained. In this case, the desired alumina purity range is no less than 99.5wt% and no higher than 99.99wt%. Further, although the thickness of the grain boundary becomes thinner as the alumina particle diameter becomes smaller, the particle diameter at which the manufacture of alumina sintered compacts is easy is no less than 2 $\mu$ m and no higher than 6 $\mu$ m. Consequently, it is preferable for the alumina particle diameter to be no less than 2 $\mu$ m and no higher than 6 $\mu$ m.

An example of an alumina sintered compact production method by means of the pressureless sintering method using alumina powder as mentioned above shall now be described. Using water as the solvent, small amounts of polycarboxylic acid, stearic acid, and polyvinyl alcohol were added as the binding agent to alumina powder consisting of 99.9wt% pure aluminium oxide and the remainder a metal oxide consisting of sodium, calcium, magnesium, silicon, iron, etc. with an average particle diameter of between 0.1 and 10 $\mu$ m, after which the mixture was crushed and blended using a pot mill. The obtained slurry was dried with a spray dryer and turned into granules with high fluidity, after which they were pressure formed using a mechanical press or hot isostatic press at a pressure of between 0.8 and 1.5t/cm<sup>2</sup>. Next, the compacted powder was heated in the air at a temperature between 1450 and 1650°C for between 0.5 and 6 hours, forming a sintered compact. The optimal conditions for the compacting pressure, firing temperature, and firing time differ depending on the properties of the materials used.

The particle diameter and density of the sintered compact also differ depending on the properties of the materials. The reason the density of the sintered compact is set at no less than 3.88g/cm<sup>3</sup> and no more than 3.97g/cm<sup>3</sup> is because, if it is less than 3.88g/cm<sup>3</sup>, mechanical strength is low, and a sintered compact with a density higher than 3.97g/cm<sup>3</sup> cannot be obtained. Next, in order to establish the dimensions of the final product shape, and in order to render the surfaces of the sintered compact smooth, a grinding process was sometimes carried out thereon. The grinding process is done using a diamond grindstone etc., and it is preferable for it to be carried out in such a way that roughness is at a maximum height of 15 $\mu$ m ( $R_{max}$ :

the difference between the highest and lowest parts of the rough surface).

Lastly, it is essential to carry out a heat treatment on the sintered body or ground sintered body in the present invention. The heat treatment is performed at a temperature of no lower than 1000°C and no higher than 1550°C for no less than 0.1 hours and no more than 6 hours. The reason the heating temperature is set at no lower than 1000°C and no higher than 1550°C is because, if it is lower than 1000°C, the removal of distortions remaining inside the particles, the improvement of crack sensitivity in the crack portions, and the removal of the composite oxide in the grain boundary are all inadequate. If the temperature is higher than 1550°C, the creep phenomenon due to the heat of the sintered body becomes prominent, deformation becomes great, and coarsening of the crystal grains occurs.

The reason the heating time is set at no less than 0.1 hours and no more than 6 hours is because, if it is less than 0.1 hours, the removal of distortions remaining inside the particles, the improvement of crack sensitivity in the crack portions, and the removal of the composite oxide in the grain boundary are all inadequate. If the time is more than 6 hours, improvement in the effects can no longer be detected upon further heating. Further, as long as the heat treatment does not alter the ceramic, it may be carried out in a vacuum, in air, or in a specified gas.

The effects of this heat treatment can be confirmed very easily by means of observation with a scanning electron microscope. Namely, a grain boundary layer appearing on the surface of the sintered compact or the surface of the ground sintered compact due to the heat treatment is observed. Further, cracks that occurred during the grinding process could also be easily confirmed to have disappeared due to the heating by means of observation with a scanning electron microscope.

The ceramic sintered compact as described above is not limited to being applicable for parts in dry etching devices, but can also be used in an environment in which an acidic solution that includes alkali, acid, or in particular hydrofluoric acid exists, and is also applicable for ceramic parts that require high corrosion resistance.

## WORKING EXAMPLES

The present invention shall now be further described based on working examples.

### Working Example 1

An alumina sintered compact with a purity of 99.2wt%, average crystal grain diameter of 12.0 $\mu$ m, and density of 3.89g/cm<sup>3</sup> was manufactured into sintered ceramic parts for a 6-inch wafer dry etching device that uses electron cyclotron plasma by means of the pressureless sintering method. These parts were constructed with three components: a susceptor that supports the electrode cover and wafer, a weight that holds down the wafer, and a ring that is placed on top of the weight. Amongst these three components, those that were not the ring were ground down to prescribed dimensions, and then all three components were heat treated in air for 1 hour at a temperature of 1500°C. For the purpose of comparison, parts exactly the same as working example 1 were manufactured, but without the heat treatment carried out thereon. These parts were installed into a 6-inch wafer dry etching device, and then used to carry out actual wafer etching. The results showed that between 3 and 5 particles with a diameter of 0.3 $\mu$ m or higher generated with the parts manufactured by means of the method according to the present invention were confirmed on the 6-inch wafer. In contrast, when the comparative parts that were not heat-treated were used, between 25 and 42 were detected. That is to say, it was confirmed that, by using a ceramic part manufactured by means of the method according to the present invention, the number of particles with a diameter of 0.3 $\mu$ m or higher was reduced to 1/8 the amount conventionally generated on a 6-inch wafer.

## Working Example 2

An alumina sintered compact with a purity of 99.8wt%, average crystal grain diameter of  $4.0\mu\text{m}$ , and density of  $3.92\text{g/cm}^3$  was manufactured into ceramic parts by means of exactly the same method used in working example 1. For the purpose of comparison, parts exactly the same as working example 1 were manufactured, without the heat treatment carried out thereon. Etching was then carried out by means of exactly the same method used in working example 1. The results showed that between 0 and 1 particles with a diameter of  $0.3\mu\text{m}$  or higher were confirmed on the wafer when the heat-treated parts were used, while between 20 and 35 were confirmed when the non-heat-treated parts were used.

## Working Example 3

After heat-treating the alumina sintered compacts from working examples 1 and 2 for various amounts of time and at various temperatures, they were then etched with argon ions using a planar magnetron sputtering device in a Pa argon atmosphere for 3 hours at 200V-10W. Weight loss due to etching was measured, and the results are shown in Table 1. Etching resistance was better the higher the purity of the sintered compact and higher the heating temperature, but even when a low-purity sintered compact is used, etching resistance can be improved by means of heat treatment at a high temperature.

Table 1: Weight loss due to etching after heating

		Weight loss due to etching after each amount of heating time (mg)			
Heating temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Heating time (hr)	0.1	1	3	6
1000	Working example 1	74	70	63	60
	Working example 2	48	48	47	47
1250	Working example 1	67	64	58	55
	Working example 2	48	47	47	46
1550	Working example 1	59	55	52	52
	Working example 2	46	43	40	39
No heating	Working example 1	76			
	Working example 2	48			

## EFFECT OF THE INVENTION

The alumina ceramic sintered compact according to the present invention has an excellent plasma ion etching resistance, and in the

event that it is irradiated with plasma ions, the scattering of ceramic particles from the ceramic surface is inhibited. As a result, it is possible to increase the wafer production yield.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**